

L48 ANSWER 68 OF 71 HCAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN  
 AN 1990:88366 HCAPLUS  
 DN 112:88366  
 TI Wetting-free lithographic printing plates  
 IN Kita, Nobuyuki  
 PA Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 FAN.CNT 1

Chem. Abstract  
 (English abstract  
 for JP 01214839  
 (Kita)

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 01214839	A2	19890829	JP 1988-40194	19880223
	JP 2626987	B2	19970702		
PRAI	JP 1988-40194		19880223		

AB In the title plates having a photosensitive layer and a silicone rubber layer (that utilizes crosslinking by SiH group and ethylene group), the photosensitive layer contains (a) water-swelling or water-soluble film-forming polymer having  $\geq 2$  photopolymerizable ethylenic group in the side chain, (b) optional monomer or **oligomer** with  $\geq 1$  photopolymerizable ethylenic group, and (c) **photopolymn. initiators**. This photosensitive layer provides firm adhesion with the silicone rubber layer that does not weaken during storage. Thus, a primed and dyed Al substrate was coated with a composition containing 2:8 (mol.) methacrylic acid-vinyl methacrylate copolymer 2, (CH<sub>2</sub>:CHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHOH 0.6, **photopolymn. initiators**, and dyes. This layer was coated with a silicone rubber composition containing  $\alpha,\omega$ -divinylpolydimethylsiloxane 90,  $\alpha,\omega$ -dimethylpolymethylhydrogen polysiloxane 6, styrene-modified dimethylsiloxane 0.5, Pt-containing catalyst, and other agents to obtain a plate, which was covered with a PET cover film. Imagewise exposure, removal of cover film, and development with developer containing PhCH<sub>2</sub>OH, Na isopropyl naphthalenesulfonate, and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gave lithog. plates that showed excellent printability.

IC ICM G03C001-00  
 ICS G03C001-68; G03F007-02  
 CC 74-6 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)  
 Section cross-reference(s): 38  
 ST lithog plate wetting free; **photosensitive compn** lithog printing plate; silicone rubber layer lithog plate  
 IT 115168-59-7 115168-69-9 121198-23-0  
 RL: USES (Uses)  
 (photopolymn. initiator, wetting-free lithog. plates containing)  
 IT 1067-53-4 3524-68-3, Pentaerythritol triacrylate 60453-84-1  
 72063-21-9 105650-05-3, Epoxyster 3002A 119757-67-4

121188-66-7

RL: USES (Uses)

(photosensitive layer of lithog. plates containing, good adhesion to silicone rubber layer)

IT 105650-05-3, Epoxyester 3002A

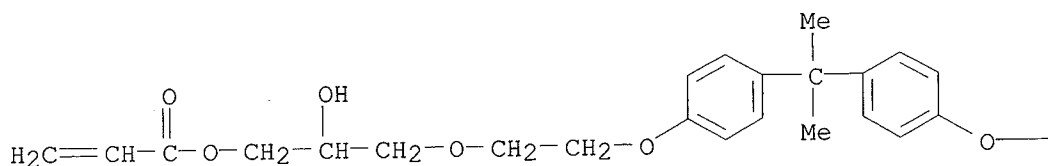
RL: USES (Uses)

(photosensitive layer of lithog. plates containing, good adhesion to silicone rubber layer)

RN 105650-05-3 HCAPLUS

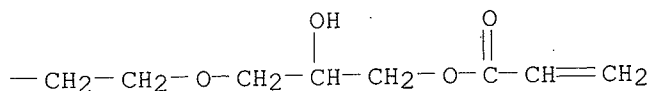
CN 2-Propenoic acid, (1-methylethylidene)bis[4,1-phenyleneoxy(methyl-2,1-ethanediyl)oxy(2-hydroxy-3,1-propanediyl)] ester (9CI) (CA INDEX NAME)

PAGE 1-A



2 ( D1-Me )

PAGE 1-B



L48 ANSWER 69 OF 71 HCAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN  
 AN 1989:115927 HCAPLUS  
 DN 110:115927  
 TI Addition-polymerizable composition containing a ternary photoinitiator system and its polymerization  
 IN Palazzotto, Michael C.; Ubel, Andrew F., III; Oxman, Joel D.; Ali, Zaki M.  
 PA Minnesota Mining and Manufacturing Co., USA  
 SO Eur. Pat. Appl., 19 pp.  
 CODEN: EPXXDW  
 DT Patent  
 LA English  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	EP 290133	A2	19881109	EP 1988-302778	19880329
	EP 290133	A3	19900502		
	EP 290133	B1	19981028		
	R: CH, DE, FR, GB, IT, LI, SE				
	CA 1323949	A1	19931102	CA 1988-562679	19880328
	BR 8801531	A	19881108	BR 1988-1531	19880330
	JP 63273602	A2	19881110	JP 1988-81169	19880401
	JP 2744789	B2	19980428		

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-214839

⑤Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④公開 平成1年(1989)8月29日  
 G 03 C 1/00 3 0 1 7267-2H  
 1/68 3 1 1 7267-2H  
 G 03 F 7/02 1 0 3 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭発明の名称 湿し水不要感光性平版印刷版

⑰特 願 昭63-40194

⑱出 願 昭63(1988)2月23日

⑫発 明 者 喜 多 信 行 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式  
 会社内

⑰出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
 会社

⑱代 理 人 弁理士 中 村 稔 外5名

## 明 細 書

1. 発明の名称 湿し水不要感光性平版印刷版

2. 特許請求の範囲

基板、該基板の上に設けた感光層及び該感光層

の上に設けた—SiH基と—CH=CH—基との

付加反応により架橋を行うシリコンゴム層からなる湿し水不要感光性平版印刷版において、該感光層が

(i) 側鎖に、少なくとも2個の光重合可能なエチレン性不飽和二重結合基を有し、水又はアルカリ水に可溶又は膨潤可能なフィルム形成能のある高分子重合体

(ii) 必要に応じて、少なくとも1個の光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマー及び

(iii) 光重合開始剤

を含むことを特徴とする湿し水不要感光性平版印刷版。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は湿し水を用いないで印刷が可能な湿し水不要平版印刷版の作成に用いられる感光性平版印刷版に関する。

〔従来技術〕

湿し水を用いないで印刷が可能な平版印刷版については、過去いくつかの発明がなされてきている。たとえば特公昭44-23042号、特公昭46-16044号、特公昭51-17081号、特公昭54-26923号、特開昭56-80064号、特公昭55-22781号公報に記載のものがある。なかでもポジ型感光性平版印刷版の感光層としては、特公昭54-26923号、特公昭56-23150号公報に開示されている光重合型感光層を用いるタイプと特公昭55-22781号公報に開示されている光二量型感光層を用いるタイプが一般的である。

光重合型感光層を用いるタイプでは露光によってシリコンゴム層と感光層間に光接着現象を起

こさせるようにすることができるため、通常シリコンゴム層中に感光層との接着を付与する接着助剤（シランカップリング剤等）を添加する必要がない。この様な光接着を利用した場合、シリコンゴム層を膨潤させる溶媒で現像することによって、下層の光重合層を溶出させることなく、未露光部のシリコンゴム層のみ除去させることが出来る。しかし本質的に光接着を利用した画像形成方法を用いている為に、光量が不足するシャドウ部の網点再現性が必ずしも十分でない。この問題を解決するためにシリコンゴム層にアミノシランカップリング剤の様な接着助剤を添加し、はじめからシリコンゴム層と感光層を強固に接着させておいて、感光層を溶解させる現像液を用いて、未露光部の下層の光重合層まで溶出させて画像形成させる方法がある。この様な方法を採用するとシャドウ部の網点再現性は良化する。しかし経時によって感光層とシリコンゴム層間の接着力が増して現像性が劣化し、そのためにハイライト部の網点再現性が不良になることがあった。

るシリコンゴムを用い、感光層として側鎖に光重合可能なエチレン性不飽和二重結合基を有する重合体と光重合開始剤からなる光重合性組成物を用いることによって、画像再現性に優れ、その上経時的にも安定した湿し水不要感光性平版印刷版が得られるという知見に基づいてなされたものである。

すなわち本発明は、

基板、該基板の上に設けた感光層及び該感光層の上に設けた  $\text{—SiH}$  基と  $\text{—CH=CH—}$  基との付加反応により架橋を行うシリコンゴム層からなる湿し水不要感光性平版印刷版において、該感光層が

- (1) 側鎖に、少なくとも2個の光重合可能なエチレン性不飽和二重結合基を有し、水又はアルカリ水に可溶又は膨潤可能なフィルム形成能のある高分子重合体
- (2) 必要に応じて、少なくとも1個の光重合可能なエチレン性不飽和二重結合基を有するモノマ

他方光二重化型感光層を用いるタイプでは、光重合型感光層を用いたばあいと異なり、感光層とシリコンゴム層との間で十分な光接着が得られないため、シリコンゴム層中に接着助剤としてシランカップリング剤等を添加し、あらかじめシリコンゴム層と感光層とを強く接着せしめておくことが必要であった。この場合シリコンゴム層中に接着助剤を使用している為、前記の光重合型感光層と同様に、経時によってハイライト部の網点再現性が悪化する場合があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明の目的は、画像再現性に優れ、かつ経時的にも安定な湿し水不要感光性平版印刷版を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は基板上に感光層、シリコンゴム層をこの順に積層してなる湿し水不要感光性平版印刷版において、シリコンゴム層として  $\text{—SiH}$  基と  $\text{—CH=CH—}$  基との付加反応により架橋す

—又はオリゴマー及び

### (3) 光重合開始剤

を含むことを特徴とする湿し水不要感光性平版印刷版を提供するものである。

本発明の湿し水不要感光性平版印刷版は通常の印刷機にセット出来る程度のたわみ性と、印刷時にかかる荷重に耐えうるものでなければならない。従って、代表的な基板としては、コート紙、アルミニウムのような金属板あるいはポリエチレンテレフタレートのようなプラスチックフィルム、ゴムあるいはそれ等の複合基板などをあげることが出来る。これらの基板の表面にはハレーション防止及びその他の目的で更にプライマー層などをコーティングすることも可能である。

プライマー層としては、特開昭60-22903号に開示されているような種々の感光性ポリマーを、感光層を積層する前に露光して硬化せしめたもの、特開昭62-50760号に開示されているエポキシ樹脂を熱硬化せしめたもの、更に特開昭61-281194号に開示されているセラ

チン層を硬膜せしめたもの等が使用される。その他カゼイン層を硬膜せしめたものも有効である。またこれらのプライマー層にはハレーション防止及びその他の目的で染料、焼き出し剤、光接着剤としての重合性モノマーや光重合開始剤等の添加剤を含有させることも出来る。一般にプライマー層の塗布厚さは乾燥重量で  $2 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$  である。

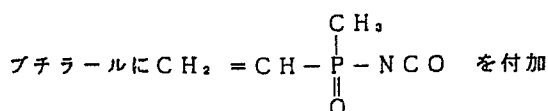
本発明の感光層に使用される、側鎖に、少なくとも2個の光重合可能なエチレン性不飽和二重結合基を有し、水又はアルカリ水に可溶又は膨潤可能なフィルム形成能のある高分子重合体としては、ポリビニルアルコールやデキストリンのような水溶性高分子重合体や側鎖にカルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、アミノ基や第4級アミノ基を有する水又はアルカリ水に可溶な高分子重合体にビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、フマレート基やマレエート基等のエチレン性不飽和二重結合基を導入したもの

せたもの；米国特許第4643963号公報に開示されているシクロペンタジエン／マレイン酸共重合体；無水マレイン酸／N-（ヒドロキシフェニル）マレイミド／イソブチレン共重合体にモノヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを半エステル化で付加させたもの；特開昭62-53318号公報に開示されているジシクロペンチニル（メタ）アクリレート／メチルメタクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体；特開昭62-95525号公報に開示されているゲラニルメタクリレート／メタクリル酸共重合体；ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート共重合体、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂やヒドロキシプロピルエチルセルロースに無水マレイン酸や無水イタコン酸を反応させたもの；側鎖に水酸基を有するポリエーテルにオレフィン性不飽和基含有モノイソシアネートを部分的に付加せしめた後、無水マレイン酸や無水フタル酸等の酸無水物を付加させたもの；特開昭62

などを挙げる事が出来る。

具体的には、特公昭59-45979号公報に開示されているヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／メチルメタクリレート共重合体に（メタ）アクリル酸クロライドを反応させたもの；独国特許第3322994号や米国特許第4451613号公報に開示されているポリビニルアルコールやデキストリンに（メタ）アクリル酸クロライドを反応させたもの；特公昭49-5923号や特公昭49-5922号公報に開示されているポリビニルアルコールにN-メチロールアクリルアミドを反応させたもの；特開昭59-71048号や特開昭62-288603号公報に開示されている無水マレイン酸共重合体にペンタエリスリトールトリアクリレートを半エステル化で付加させたもの；スチレン／無水マレイン酸共重合体にモノヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートやポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートを半エステル化で付加さ

157029号に開示されているフェノール樹脂にグリシジル（メタ）アクリレートを付加させたもの；特公昭49-34041号公報に開示されているスチレン／不飽和カルボン酸共重合体にグリシジル（メタ）アクリレートを付加させたもの；（メタ）アクリル酸共重合体、クロトン酸共重合体、セルロースアセテート水素フタレート、ポリビニルアルコール水素フタレートやジメチロールプロピオン酸とジイソシアネートからなるポリウレタンのカルボン酸の一部にグリシジル（メタ）アクリレートやグリシジルアリルエーテルを付加させたもの；特開昭62-293237号公報に開示されているN-ビニルアミド／（メタ）アクリル酸／アルキルメタクリル酸共重合体にグリシジル（メタ）アクリレートを部分的に付加させたもの；特開昭62-291638号公報に開示されているポリブタジエン化合物／（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸アルキル／スチレン共重合体；特開昭62-28829号公報に開示されているポリビニルホルマールやポリビニル



させたもの；特開昭59-53835号公報に開示されている側鎖に

$\left( \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COONH}_4$  基を含有する重合体；特開昭61-159416号公報に開示されているアクリロイル基含有ジオール、多官能カルボン酸とポリエポキシ化合物からなる重合体；独国特許第3604402号公報に開示されている側鎖にアミノ基とエチレン性不飽和二重結合基を有する重合体；特開昭53-1281号、特開昭53-2919号や特開昭53-37391号公報に開示されているヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体にトルエンジイソシアネート／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート＝1／1モル付加物を反応させたもの；特開昭52-47888号公報に開示されているマレイン酸モノエステル／ヒド

ロキシアルキル（メタ）アクリレート共重合体にトルエンジイソシアネート／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート＝1／1モル付加物を反応させたもの；ビニルメタクリレート／メタクリル酸共重合体等を挙げることが出来る。この他前記の側鎖に酸基を有する重合体は、その酸基を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニウム、有機アミンや炭酸ナトリウム等のアルカリで中和して塩の形とした、水溶性もしくは水膨潤性重合体として使用することも出来る。これらの側鎖にエチレン性不飽和二重結合基を有する重合体中、特に有用なものは側鎖にカルボン酸基又はその塩基を有するもので、中和する前のカルボン酸の含有量が酸価で10～400、好ましくは50～200のものである。またこれらの重合体の分子量は1万から50万が適当であり、より好ましくは2万から20万である。

本発明において必要に応じて用いられる少なくとも1個の光重合可能なエチレン性不飽和二重結合基を有するモノマー又はオリゴマーとしては、

ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の単官能のアクリレートやメタクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、（メタ）アクリル酸カルシウム、（メタ）アクリル酸バリウム、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各

公報に開示されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に開示されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート、米国特許4540649号公報に開示のN-メチロールアクリルアミド誘導体をあげることができる。さらに日本接着協会誌Vol. 20、No. 7、300～308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

これらのモノマーまたはオリゴマーと前記の高分子重合体の組成比は0：10～7：3の範囲が好ましく、更に好ましい範囲は1.5：8.5～5：5である。

本発明で用いられる光重合開始剤としては、米国特許第2,367,660号公報に開示されているビシナールポリケタルドニル化合物、米国特許第2,367,661号及び第2,367,670号公報に開示され

ている $\alpha$ -カルボニル化合物、米国特許第2,448,828号公報に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2,722,512号公報に開示されている $\alpha$ 位が炭化水素基で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3,046,127号及び第2,951,758号公報に開示されている多核キノン化合物、米国特許第3,549,367号公報に開示されているトリアリールイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組合せ、米国特許第3,870,524号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物、米国特許第4,239,850号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチル-s-トリアジン系化合物及び米国特許第3,751,259号公報に開示されているアクリジン及びフェナジン化合物、米国特許第4,212,970号公報に開示されているオキサジアゾール化合物、米国特許第3,954,475号、特開昭53-133428号、米国特許第4,189,323号、特開昭60-105667号、特開昭62-58241号、特開昭61-227489号公報に開示されている発色団基を有するトリハロメチル-s-

メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、水などの適当な溶剤の単独またはこれらを適当に組合せた混合溶媒に溶解して支持体上に設けられ、その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m<sup>2</sup>〜約10g/m<sup>2</sup>の範囲が適当であり、より好ましくは0.5〜5g/m<sup>2</sup>である。

本発明におけるシリコンゴム層は、 $\equiv\text{SiH}$ 基と $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基との付加反応によって架橋して得られるものであり、こうして得られるシリコンゴム層は縮合型のものに比較してインキ反応性に優れているという特長を有している。さらに本発明で使用する感光層との接着性に優れている。縮合型では感光層中にカルボン酸が存在すれば硬化不良が起るのに対して、付加型ではカルボン酸が存在しても十分に硬化が起る。この様に感光層にカルボン酸を存在させることが出来るので、水又はアルカリ水を主体とする現像液で現像出来るという特長を有している。

ここで $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基としては、炭素数2〜10の置換もしくは非置換のアルケニレン基、ア

トリアジン系化合物、特開昭59-197401号、特開昭60-76503号公報に開示されているベンゾフェノン基含有ペルオキシエステル化合物等を挙げることができる。

これらの光重合開始剤の添加量は全感光層組成物に対して0.1/20重量%、より好ましくは1〜10重量%である。

以上の他に更に熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えばハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノ、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用であり、また場合によっては感光層の着色を目的として染料もしくは顔料や焼出剤としてpH指示薬等を添加することもできる。

上述の如き感光層組成物は、例えば、2-メトキシエタノール、2-メトキシエチルアセテート、

ルキニレン基があげられ、芳香族の $-\text{CH}=\text{CH}-$ 結合は含まれない。

本発明のシリコンゴムは、多価ハイドロジェンオルガノポリシロキサンと、1分子中に2個以上の $-\text{CH}=\text{CH}-$ 結合を有するポリシロキサン化合物との反応によって得られるもので、望ましくは

- (1) 1分子中にケイ素原子に直接結合したアルケニル基(より望ましくはビニル基)を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン

100重量部

- (2) 1分子中に少なくとも $\equiv\text{SiH}$ 結合を2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

0.1〜1000重量部

- (3) 付加触媒 0.00001〜10重量部

からなる組成物を硬化架橋したものである。成分(1)のアルケニル基は分子鎖末端、中間のいずれにあってはよく、アルケニル基以外の有機基としては、置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基である。成分(1)には水酸基を微量有することも

任意である。成分(2)は成分(1)と反応してシリコーンゴムを形成するが、感光層に対する接着性の付与の役割も果たす。成分(2)の水素基は分子鎖末端、中間いずれにあってもよく、水素以外の有機基としては成分(1)と同様のものから選ばれる。成分(1)と成分(2)の有機基はインキ反発性の向上の点で総じて基数の60%以上がメチル基であることが好ましい。成分(1):成分(2)の分子構造は直鎖状、環状、分枝状いずれでもよく、どちらか少なくとも一方の分子量が1,000を超えることがゴム物性の面で好ましく、さらに成分(1)の分子量が1,000を超えることが好ましい。

成分(1)としては、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジビニルポリジメチルシロキサン、両末端メチル基の(メチルビニルシロキサン)(ジメチルシロキサン)共重合体などが例示され、成分(2)としては、両末端水素基のポリジメチルシロキサン、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジメチルポリメチルヒドロジェンシロキサン、両末端メチル基の(メチルヒドロジェンシロキサン)(ジメチルシロキサン)共重合体、環状ポリメチルハイ

層との接着力の安定性の面で好ましい。

これらの組成物の他に、アルケニルトリアルコシランなどの公知の接着付与剤を添加することや、縮合型シリコーンゴムの組成物である水酸基含有オルガノポリシロキサン、加水分解性官能基含有シラン(もしくはシロキサン)を添加することも任意であり、またゴム強度を向上させる目的で、シリカなどの公知の充てん剤を添加することも任意である。

本発明におけるシリコーンゴム層は印刷インキ反発層となるものであり、厚さが小さいとインキ反発性の低下、傷が入りやすいなどの問題があり、厚さが大きい場合、現像性が悪くなるという点から、厚みとしては0.5ミクロンから5ミクロンが好適である。

ここに説明した湿し水不要感光性平版印刷版において本発明の特徴を有するシリコーンゴム層上に、さらに種々のシリコーンゴム層を塗工することも任意であり、また感光層とシリコーンゴム層との間の接着力を上げる目的、もしくはシリコーン

ドロジェンシロキサンなどが例示される。

成分(3)の付加触媒は、公知のものの中から任意に選ばれるが、特に白金系の化合物が望ましく、白金単体、塩化白金、塩化白金酸、オレフィン配位白金などが例示される。これらの組成物の硬化速度を制御する目的で、テトラシクロ(メチルビニル)シロキサンなどのビニル基含有量のオルガノポリシロキサン、炭素-炭素三重結合含有のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの架橋抑制剤を添加することも可能である。

これらの組成物は、3成分を混合した時点において付加反応が起き、硬化が始まるが、硬化速度は反応温度が高くなるに従い急激に大きくなる特徴を有する。ゆえに組成物のゴム化までのポットライフを長くし、かつ感光層上での硬化時間を短くする目的で、組成物の硬化条件は、基板、感光層の特性が変わらない範囲の温度条件で、かつ完全に硬化するまで高温に保持しておくことが、感光

ンゴム組成物中の触媒の被毒を防止する目的で、感光層とシリコーンゴム層の間に接着層を設けることも任意である。シリコーンゴム層の表面保護のために、シリコーンゴム層上に、透明なフィルム、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、セロファン等をラミネートしたり、ポリマーのコーティングを施してもよい。

本発明による湿し水不要感光性平版印刷版は透明原画を通して露光されたのち画像部(未露光部)の感光層を溶解あるいは膨潤しうる現像液、あるいはシリコーンラバー層を膨潤しうる現像液で現像される。この場合画像部の感光層およびその上のシリコーンゴム層が除去される場合と画像部のシリコーンゴム層のみが除去される場合がありこれは現像液の強さによって制御することができる。

本発明において用いられる現像液としては、湿し水不要感光性平版印刷版の現像液として公知のものが使用できる。たとえば脂肪族炭化水素類



(ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G” (エッソ化学特許製脂肪族炭化水素類の商標名) あるいはガソリン、灯油など)、芳香族炭化水素類 (トルエン、キシレンなど)、あるいはハロゲン化炭化水素 (トリクレンなど) に下記の極性溶媒を添加したものが好適である。

- ・アルコール類 (メタノール、エタノール、ベンジルアルコールなど)
- ・エーテル類 (メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジオキサンなど)
- ・ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトンなど)
- ・エステル類 (酢酸エチル、メチルセロソルブアセテート、セロソルブアセテート、カルビトールアセテートなど)

また上記有機溶剤系現像液に水を添加したり、上記有機溶剤を界面活性剤等を用いて水に可溶化したものや、更にその上にアルカリ剤、たとえば

炭酸ナトリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ホウ酸ナトリウム等を添加したものや、場合によっては単に水道水やアルカリ水を現像液として使用することが出来る。

またクリスタルバイオレット、アストラゾンレッドなどの染料を現像液に加えて現像と同時に画像部の染色化を行なうことが出来る。

現像は、例えば上記のような現像液を含む現像用パッドで版面をこすったり、現像液を版面に注いだ後に水中にて現像ブラシでこするなど、公知の方法で行なうことが出来る。これにより画像部のシリコンゴム層と感光層が除かれ、基板またはプライマー層の表面が露出し、その部分がインク受容部となるか、あるいは画像部のシリコンゴム層のみが除かれ感光層が露出しその部分がインク受容部となる。

〔発明の効果〕

本発明による湿し水不要感光性平版印刷版は基

板上に感光層、付加反応により架橋を行うシリコンゴム層をこの順に積層してなる層構成を有し、該感光層として、側鎖にエチレン性不飽和二重結合基を有し、水はアルカリ水に可溶な重合体、必要に応じてエチレン性不飽和二重結合基を有するモノマー又はオリゴマーと、光重合開始剤からなる組成物を用いているため、シリコンゴム層との接着性に優れ、しかも経時後も接着力の変化が少なく調子再現性に優れている。

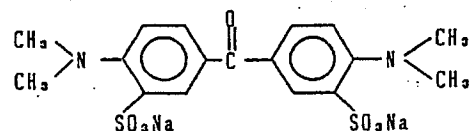
次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例 1

通常の方法で脱脂した0.3mm厚スモースアルミニウム板上に乾燥重量で8.0g/m<sup>2</sup>となるように下記のプライマー層用組成物を塗布し、120℃で2分間加熱し、乾燥硬膜させた。

ミルクカゼイン	98重量部
グリオキザール溶液	2重量部
(40%水溶液、和光純薬工業㈱)	

γ-グリシドキシプロピルトリ  
(β-メトキシエトキシ) シラン



5重量部

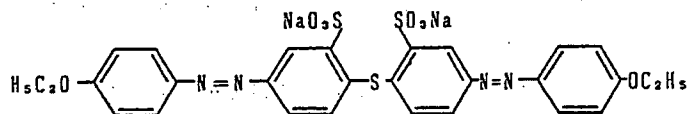
水酸化カリウム

4重量部

純水

2000重量部

上記プライマー層を塗設したアルミニウム板を下記組成の染色液に1分間浸漬し染色後水洗し室温で乾燥させた。



1重量部

純水

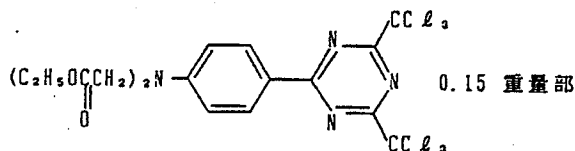
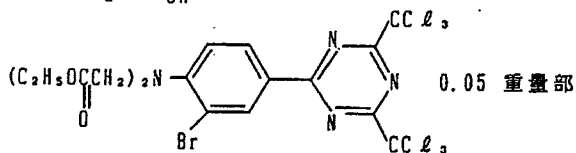
2000重量部

上記染色したプライマー層を塗設したアルミニウム板上に下記感光性組成物を乾燥重量で1g/m<sup>2</sup>となるように塗布し100℃、1分間乾燥した。

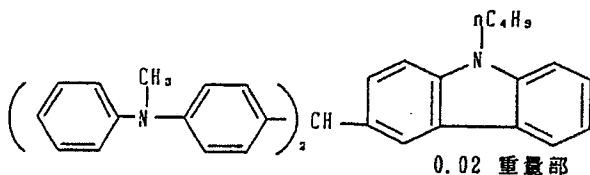
ビニルメタアクリレート/メタク 2 重量部

リル酸 = 80 / 20 モル% 共重合体

(平均分子量 21 万)

$$(\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2-)_2\text{CHOH} \quad 0.6 \text{ 重量部}$$


ロイコクリスタルバイオレット 0.02 重量部



フタレートフィルムをラミネートし、湿し水不要感光性平版印刷版を得た。

この印刷原板にポジフィルムを重ね真空密着させヌアーク社製 FT26V UDNS ULTRA-PLUS FLIP-TOP PLATE MAKER により 30 カウント露光したのちラミネートフィルムを剝離し、ベンジルアルコール 8 重量部、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム 3 重量部、炭酸ナトリウム 1 重量部および水 88 重量部よりなる現像液に 1 分間浸漬し、現像パットで軽くこすったところ、未露光部分の感光層およびシリコンゴム層が除去された。このようにして印刷版全面にわたってポジフィルムの画像を忠実に再現した湿し水不要平版印刷版が得られた。

この版を用いて湿し水供給装置をはずしたハイデルベルグ GTO 印刷機にて東洋インキ製 TOYO KING ULTRA TUK アクワレス G 墨インキにより印刷したところ、忠実な画像再現性を示す印刷物が得られた。

ディフェンサー MCF 323

0.02 重量部

(大日本インキ化学製)

次に上記感光層上に下記のシリコンゴム組成物を乾燥重量で 2.0 g/m<sup>2</sup> となるように塗布し、140℃、2 分間乾燥し、シリコンゴム硬化層を得た。

α、ω-ジビニルポリジメチル

シロキサン (平均分子量 300,000) 90 重量部

α、ω-ジメチルポリメチルヒドロ

ジェンポリシロキサン 6 重量部

(平均分子量 2,500)

KF 410 (信越化学製: α-メチル

スチレン変性ジメチルシロキサン 0.5 重量部

オレフィン-塩化白金酸

(10% トルエン溶液) 20 重量部

抑制剤 (10% トルエン溶液) 10 重量部

アイソバー G (エッソ化学製) 1400 重量部

トルエン 210 重量部

上記のようにして得られたシリコンゴム層の表面に厚さ 7 μm の片面マット化ポリエチレンテ

## 実施例 2

30 μm のアルミニウム箔を 200 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムの両面に接着剤を用いてはり合わせ、基板上に乾燥重量で 2.0 g/m<sup>2</sup> となるように下記のプライマー層用組成物を塗布し、120℃で 2 分間加熱し乾燥硬膜させた。

写真用ゼラチン 680 10.0 重量部

(新田ゼラチン製)

CH<sub>2</sub>=CHSO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> 14.4 重量部

N-(β-アミノエチル)- 7 重量部

γ-アミノプロピトリ

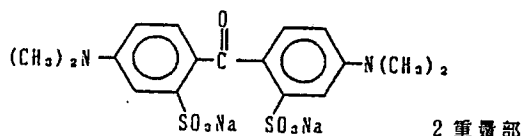
メトキシシラン

TiO<sub>2</sub>: 3.0 wt% / 写真用ゼラチン 20 重量部

680: 3 wt% / 純水: 67

wt% 分散液

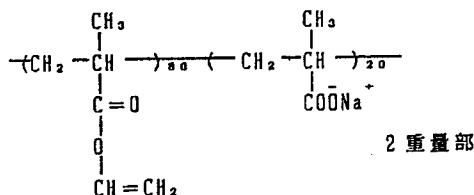
タートラジン (黄色染料) 2 重量部



純水 4000重量部

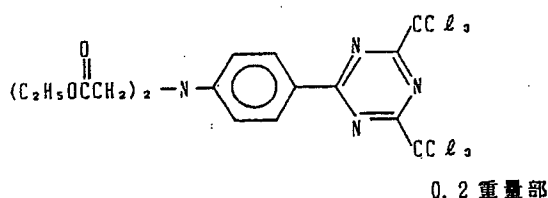
乾燥後約20℃の室温で4日間経時させ、硬膜を安定させた。

上記のプライマー層を塗布した基板上に下記の感光性組成物を乾燥重量で1.0g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃1分乾燥した。



エポキシエステル3002A 0.6重量部

{ 共栄社油脂化学工業製：  
エポキシアクリレート }



アイソパーG 1400重量部

(エッソ化学製)

上記のようにして得られたシリコンゴム層の表面に厚さ7μmのポリエチレンテレフタレートフィルムをラミネートし湿し水不要感光性平版印刷版を得た。

露光は米国ヌアーク社製プリンターFT26V2UPNS(光源:2KWメタルハライドランプ)で距離1mから100カウント行なった。像露光したのちラミネートフィルムを剝離し、下記組成の水系現像液に1分間浸漬し、その後流水をかけながら現像パッドで1~2分こすったところ、未露光部の感光層およびその上のシリコンゴム層が除去された。

ベンジルアルコール 8重量部  
ベレックスKBL 7.5重量部

(花王アトラス社製アニオン

界面活性剤3%水溶液)

水 84.5重量部

得られた湿し水不要平版印刷版を下記の染色液

ブロムフェノールブルー 0.1重量部

メタノールシリカゾル(メタノール 30wt%) (日産化学工業製) 1重量部

エチレングリコールモノ 2.5重量部

メチルエーテル

メチルエチルケトン 3.5重量部

次に上記感光層上にシリコンゴム組成物を乾燥重量で1.0g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、140℃、2分間乾燥しシリコンゴム硬化層を得た。

α、ω-ジビニルポリジメチル 9.0重量部

シロキサン(平均分子量300,000)

メチルヒドロジェンポリ 3重量部

シロキサン(平均分子量2,500)

KF410(信越化学製:α- 0.5重量部

メチルスチレン変性ジメチル

シロキサン)

オレフィン-塩化白金酸(10% 2.0重量部

トルエン溶液)

エタノール 1.0重量部

でこすったところ、画像部であるプライマー層の露出された部分のみが明瞭な紫色に染色された。

クリスタルバイオレット 1重量部

水 9.9重量部

この様にして得られた印刷版を実施例1と同様にして印刷したところ忠実な画像再現性を示す印刷物が得られた。

### 実施例3

厚さ0.3mmの脱脂した平滑なアルミニウム板上に下記の組成よりなる感光性プライマー液を塗布し、120℃、1分間乾燥させた。乾燥後の塗布重量は4g/m<sup>2</sup>であった。

エポコート1255-HX-30 5重量部

(30%溶液)

{ 油化シェルエポキシ製:ビス  
フェノールAとエピクロルヒド  
リンの縮合物 }

タケネートD-110N 1.5重量部

(75%溶液)

{ 武田薬品工業特製：多官能 }  
イソシアネート化合物

トリメチロールプロパントリ 1 重量部  
アクリレート

ディフェンサーMCF323 0.02 重量部  
(大日本インキ化学工業特製)

ベンズアンスロン 0.2 重量部  
メチルエチルケトン 30 重量部  
プロピレングリコールモノ 30 重量部  
メチルエーテルアセテート

次に、下記の組成よりなる水溶性感光液を調製し、上記プライマー層の上に塗布し、100℃、1分間乾燥させた。乾燥塗布重量は1.0 g/m<sup>2</sup>であった。

ペンタエリスリトール 0.7 重量部  
トリアクリレート  
合成例1の側鎖にメタクリロイル基とカルボン酸塩基を有する重合体の20%水溶液  
エスレックスW-201 2.0 重量部

水不要感光性平版印刷版とした。

この印刷版に実施例1と同様にして富士PSステップガイドを露光した。露光後カバーフィルムを取り除き、50℃の温水に30秒間浸漬した後30秒間スポンジで版面をこすり、未露光部のシリコーン層と感光層を除去した。その後下記の染色液で、未露光部のプライマー層のみを染色し、調子再現性の優れた湿し水不要平版印刷版を得た。

ベンジルアルコール 5 重量部  
水 95 重量部  
ビクトリアブルーBOH 2 重量部  
ノニオン界面活性剤 2 重量部

合成例1：

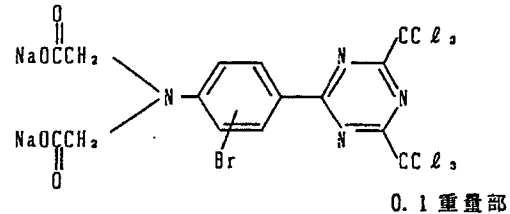
メチルメタクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸=50/20/30重量%共重合体(分子量2、3万)100gをメチルエチルケトン200に溶解させた後、グリシジルメタアクリレート30gとトリエチルアミン3gを加えて60℃、8時間反応させた。反応後メタノールを加えて希釈した後、水中に投じ重合体を沈殿させ

(セキスイプラスチック特製：  
水溶性ポリビニルアセタール樹脂)

(25%水溶液)

CH<sub>2</sub>=CHSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0.1 重量部  
メタノールシリカ 1 重量部

(30%分散液)



水 25 重量部  
メタノール 15 重量部

この感光層の上に実施例2で用いたシリコーン溶液を塗布し140℃、2分間乾燥させた。乾燥塗布重量は1.0 g/m<sup>2</sup>であった。

上述のように作製した版に厚さ7μのポリエチレンテレフタレートフィルムをラミネートし湿し

た。その後更に水洗した後真空乾燥させた。酸価の測定より求めた反応率は68%であった。この重合体100gをメチルセロソルブ343gに溶解させた後、10重量%の水酸化ナトリウム水溶液47gを加えて中和させ20重量%の重合体溶液を得た。